

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-204168 4

(43)Date of publication of application : 25.07.2000

(51)Int.Cl.

C08J 3/16  
C08G 77/06  
C08G 77/14  
G02F 1/1339

(21)Application number : 11-318360

(71)Applicant : CATALYSTS &amp; CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 09.11.1999

(72)Inventor : ISHIKUBO TAKAFUMI  
NAKAYAMA KAZUHIRO  
KOYANAGI TSUGUO  
KOMATSU MICHIO

(30)Priority

Priority number : 10317554 Priority date : 09.11.1998 Priority country : JP

## (54) METHOD FOR PRODUCING FINE PARTICLE OF POLYORGANOSILOXANE AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for extremely effectively producing a fine particle of polyorganosiloxane capable of uniformly retaining the distance between the electrodes of a liquid crystal cell and the cell gap or the thickness of the liquid crystal layer formed between the electrodes of the liquid crystal cell when the fine particle is used in the internal portion of the layer between the electrodes of the liquid crystal cell and/or as a spacer for seal.

SOLUTION: An organosilicic compound shown by the formula  $R_1aSi(OR_2)_4-a$  ( $R_1$  is a 1-10C organic group selected from a substituted or nonsubstituted hydrocarbon group;  $R_2$  is H or a 1-10C organic group selected from an alkyl group, an alkoxyalkyl group and an acyl group and  $n$  is an integer from 0 to 3) is added to a seed particle dispersing liquid containing a seed particle having hydrophobic surface and a surfactant, and the organosilicic compound is hydrolyzed in the presence of an alkaline to develop a seed particle.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.07.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3552966

[Date of registration] 14.05.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

JP0 and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of the polyorganosiloxane particle characterized by adding the organic silicon compound expressed with the following type (1), hydrolyzing this organic silicon compound under existence of alkali, and growing up a seed particle into the seed particle dispersion liquid containing the seed particle who has a hydrophobic front face, and a surfactant.  
 $R_1nSi(OR_2)_{4-n}$  (1)

(R1 is the organic radical of the carbon numbers 1-10 chosen from a permutation or an unsubstituted hydrocarbon group among a formula, R2 is the organic radical of the carbon numbers 1-10 chosen from a hydrogen atom or an alkyl group, an alkoxyalkyl group, and an acyl group, and n is the integer of 0-3.)

[Claim 2] The manufacture approach of the polyorganosiloxane according to claim 1 characterized by said seed particle carrying out hydrophobing of the front face of a hydrophilic seed particle.

[Claim 3] The manufacture approach of the polyorganosiloxane particle according to claim 1 which adds an organic solvent, alkali, and a surfactant to a water layer, and is characterized by being hydrolysis and the silica system seed particle obtained by carrying out condensation polymerization about an organic silicon compound under existence of a surfactant all over a water layer while said seed particle \*\*\* the organic silicon compound expressed with the following formula (1), and water to extent which the water layer as the organic silicon compound layer and lower layer as the upper layer does not mix completely.

$R_1nSi(OR_2)_{4-n}$  (2)

(R1 is the organic radical of the carbon numbers 1-10 chosen from a permutation or an unsubstituted hydrocarbon group among a formula, R2 is the organic radical of the carbon numbers 1-10 chosen from a hydrogen atom or an alkyl group, an alkoxyalkyl group, and an acyl group, and n is the integer of 1-3.)

[Claim 4] The manufacture approach of the polyorganosiloxane particle according to claim 1 to 3 characterized by separating a polyorganosiloxane particle from the obtained polyorganosiloxane particle dispersion liquid, and drying and/or heat-treating this polyorganosiloxane particle under air or an inert gas ambient atmosphere in a 100-1200-degree C temperature requirement after growing up a seed particle.

[Claim 5] The polyorganosiloxane particle which it is obtained by the approach according to claim 1 to 4, and is in the range whose mean particle diameter is 1-30 micrometers, and compressibility is in the range of 2 200 to 6000 Kgf/mm 10%, and is characterized by a CV value being 10% or less.

[Claim 6] The liquid crystal display with which a polyorganosiloxane particle according to claim 5 has the liquid crystal cell used as a spacer.

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the liquid crystal display using the polyorganosiloxane particle and this polyorganosiloxane particle which are obtained by the manufacture approach of a polyorganosiloxane particle, and this manufacture approach as a spacer. It is related with the still more detailed manufacture approach of the polyorganosiloxane particle to which this invention can manufacture the small polyorganosiloxane particle of particle diameter coefficient of variation by the short time and high yield. Moreover, this invention relates to the liquid crystal display using the polyorganosiloxane particle obtained by such approach as the spacer within a field, and a spacer for seals.

[0002]

[Background of the Invention] The liquid crystal display is formed from the liquid crystal layer with which the spacer within a field was interposed in inter-electrode [ of the pair with which the liquid crystal cell for liquid crystal displays and this cel were equipped ], and the liquid crystal matter was enclosed. By the way, if the thickness of this liquid crystal layer is not uniform, the fall of an irregular color or the contrast at the time of lighting may be caused in the image displayed on the liquid crystal cell. Moreover, when changing a display image at high speed, or when displaying an image with a large angle of visibility, it is required that the thickness of the liquid crystal layer inside a liquid crystal cell should be uniform. For this reason, the spacer within a field is expected for magnitude to be uniform.

[0003] Moreover, also about the seal section located in the periphery section of a liquid crystal layer, if thickness is not uniform, inter-electrode distance becomes less uniform, originates in this, and may cause problems, such as an irregular color of the same image, and a contrast fall at the time of lighting. For this reason, what has magnitude uniform also as a spacer for seals is used. Since organic system resin is used as a sealing compound, it is required for the seal section for which such a spacer for seals is used that the spacer for seals should have the good dispersibility to resin.

[0004] In recent years, it is required especially that thickness of the liquid crystal layer inside a liquid crystal cell should be further made into homogeneity with such a big screen liquid crystal display by using the big screen liquid crystal display in STN mode in order to display a big screen without an irregular color. Moreover, it is required that inter-electrode distance should be kept constant, keeping the area of the seal section small as much as possible, even if it is a big screen.

[0005] As such a spacer within a field, and a spacer for seals, conventionally, organic resin particles, such as polystyrene, the silica particle, or the organic resin covering silica particle was spherical, and the particle to which particle size was equal was used.

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

TECHNICAL FIELD

---

[Field of the Invention] This invention relates to the liquid crystal display using the polyorganosiloxane particle and this polyorganosiloxane particle which are obtained by the manufacture approach of a polyorganosiloxane particle, and this manufacture approach as a spacer. It is related with the still more detailed manufacture approach of the polyorganosiloxane particle to which this invention can manufacture the small polyorganosiloxane particle of particle diameter coefficient of variation by the short time and high yield. Moreover, this invention relates to the liquid crystal display using the polyorganosiloxane particle obtained by such approach as the spacer within a field, and a spacer for seals.

[0002]

[Background of the Invention] The liquid crystal display is formed from the liquid crystal layer with which the spacer within a field was interposed in inter-electrode [ of the pair with which the liquid crystal cell for liquid crystal displays and this cel were equipped ], and the liquid crystal matter was enclosed. By the way, if the thickness of this liquid crystal layer is not uniform, the fall of an irregular color or the contrast at the time of lighting may be caused in the image displayed on the liquid crystal cell. Moreover, when changing a display image at high speed, or when displaying an image with a large angle of visibility, it is required that the thickness of the liquid crystal layer inside a liquid crystal cell should be uniform. For this reason, the spacer within a field is expected for magnitude to be uniform.

[0003] Moreover, also about the seal section located in the periphery section of a liquid crystal layer, if thickness is not uniform, inter-electrode distance becomes less uniform, originates in this, and may cause problems, such as an irregular color of the same image, and a contrast fall at the time of lighting. For this reason, what has magnitude uniform also as a spacer for seals is used. Since organic system resin is used as a sealing compound, it is required for the seal section for which such a spacer for seals is used that the spacer for seals should have the good dispersibility to resin.

[0004] In recent years, it is required especially that thickness of the liquid crystal layer inside a liquid crystal cell should be further made into homogeneity with such a big screen liquid crystal display by using the big screen liquid crystal display in STN mode in order to display a big screen without an irregular color. Moreover, it is required that inter-electrode distance should be kept constant, keeping the area of the seal section small as much as possible, even if it is a big screen.

[0005] As such a spacer within a field, and a spacer for seals, conventionally, organic resin particles, such as polystyrene, the silica particle, or the organic resin covering silica particle was spherical, and the particle to which particle size was equal was used.

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

EFFECT OF THE INVENTION

---

[Effect of the Invention] According to this invention, the method of manufacturing very efficiently the polyorganosiloxane particle to which it has desired elasticity and particle size was equal is offered. That is, in this invention, by adding an organic silicon compound and making a hydrophobic seed particle carry out particle growth under existence of a surfactant, there is also no byproduction of detailed gel and the big particle which has uniform particle diameter for a short time can be obtained. Moreover, according to such a manufacture approach, the polyorganosiloxane particle in which detailed gel does not carry out a byproduction but which it makes the purpose by high yield can be obtained with sufficient repeatability.

[0072] Moreover, its particle size distribution are sharp, and since the obtained polyorganosiloxane particle has compressibility in the range of 2 200 to 6000 Kgf/mm 10%, it is suitable as the inter-electrode interior of a field and/or the inter-electrode spacer for seals. If the polyorganosiloxane particle concerning this invention is used as the inter-electrode interior of a field and/or the inter-electrode spacer for seals of a liquid crystal cell, since the particle size distribution of this particle are sharp By being able to hold to homogeneity the thickness of the inter-electrode distance of a liquid crystal cell, and a cel gap, i.e., the liquid crystal layer formed in inter-electrode [ of a liquid crystal cell ], and choosing the polyorganosiloxane particle of suitable compressibility There is little spraying number, and it ends, the low-temperature air bubbles generated inside a liquid crystal cell are prevented, and the liquid crystal display of the high performance whose contrast there is no image unevenness etc. and improved can be offered by choosing a still blacker polyorganosiloxane particle.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## EXAMPLE

[Example] Hereafter, although an example explains this invention, this invention is not limited to these examples.

[0074]

[Example 1] Solution temperature was adjusted at 0\*\*1 degree C, having put in 13,162g of pure water and agitating in the container of preparation content volume 20L of seed particle dispersion liquid. Furthermore, methyl trimetoxysilane (methyl trimetoxysilane) 1,500g beforehand adjusted to the temperature of 5 degrees C was added calmly, and methyl trimetoxysilane and pure water considered as the condition of having separated into vertical two-layer one. Then, it cooled, agitating until the temperature of the upper methyl trimetoxysilane became 1\*\*1 degree C.

[0075] Separately, 2.70g of aqueous ammonia of butyl alcohol 6.98g and 28% of concentration was added to 279.2g of pure water, 15.0g (octyl naphthalene sulfonic-acid sodium) of anion system surface active agents was added to this, and the surface-active-agent mixed solution which adjusted temperature to 5\*\*1 degree C was prepared. It added over 60 minutes in the lower layer (water layer) which divided the obtained surfactant mixed solution into vertical two-layer ones, agitating to extent which the upper layer and a lower layer do not mix completely.

[0076] Churning was performed succeedingly for 2 hours and the dispersion liquid of a hydrophobic seed particle (S-1) were prepared. A part of these hydrophobic seed particle dispersion liquid were extracted, the hydrophobic seed particle was separated and washed, subsequently it dried at 110 degrees C for 2 hours, and the powder of a hydrophobic seed particle was obtained. Scanning electron microscope photograph observation of the obtained hydrophobic seed particle was performed, and the particle size distribution and the particle-size coefficient-of-variation CV value of a seed particle were evaluated. The result was shown in the table.

[0077] Maintaining solution temperature for the 14,965.5 g dispersion liquid of the hydrophobic seed particle which is the growth above of a seed particle, and was made and prepared at 0\*\*1 degree C, methyl trimetoxysilane 6,008g, 23,527.7 g pure-water [ which carried out the temperature control to 5\*\*3 degrees C ], and butyl alcohol 588.6g, and the mixed liquor of 4.8g of aqueous ammonia of 28% of concentration were added in 24 hours, respectively, the hydrophobic seed particle was grown up, and polyorganosiloxane particle dispersion liquid (PS-1) were prepared.

[0078] The polyorganosiloxane particle was separated and washed from the heat-treatment dispersion liquid of a polyorganosiloxane particle, and, subsequently it dried at 110 degrees C for 2 hours.

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

**特開2000-204168**

(P 2 0 0 0 - 2 0 4 1 6 8 A)

(43) 公開日 平成12年7月25日 (2000.7.25)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
C08J 3/16	CFH	C08J 3/16	CFH
C08G 77/06		C08G 77/06	
77/14		77/14	
G02F 1/1339	500	G02F 1/1339	500

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全12頁)

(21) 出願番号	特願平11-318360	(71) 出願人	000190024 触媒化成工業株式会社 神奈川県川崎市幸区堀川町580番地
(22) 出願日	平成11年11月9日 (1999.11.9)	(72) 発明者	石 窪 隆 文 福岡県北九州市若松区赤崎町1-15
(31) 優先権主張番号	特願平10-317554	(72) 発明者	中 山 和 洋 福岡県北九州市若松区北湊町13番2号 触媒化成工業株式会社若松工場内
(32) 優先日	平成10年11月9日 (1998.11.9)	(72) 発明者	小 柳 嗣 雄 福岡県北九州市若松区北湊町13番2号 触媒化成工業株式会社若松工場内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	100081994 弁理士 鈴木 俊一郎 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリオルガノシロキサン微粒子の製造方法および液晶表示装置

## (57) 【要約】

【課題】 液晶セルの電極間の面内部および／またはシール用スペーサとして用いたときに、液晶セルの電極間距離、およびセルギャップ、すなわち液晶セルの電極間に形成された液晶層の厚さを均一に保持することが可能なポリオルガノシロキサン微粒子を極めて効率的に製造する方法を提供する。

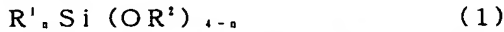
【解決手段】 疎水性の表面を有するシード粒子と界面活性剤とを含むシード粒子分散液に、下記式(1)で表される有機ケイ素化合物を添加し、アルカリの存在下に該有機ケイ素化合物を加水分解してシード粒子を成長させることを特徴とするポリオルガノシロキサン微粒子の製造方法。



(式中、R<sup>1</sup>は、置換または非置換の炭化水素基から選ばれる炭素数1～10の有機基であり、R<sup>1</sup>は、水素原子またはアルキル基、アルコキシアルキル基およびアシル基から選ばれる炭素数1～10の有機基であり、nは0～3の整数である。)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】疎水性の表面を有するシード粒子と界面活性剤を含むシード粒子分散液に、下記式(1)で表される有機ケイ素化合物を添加し、アルカリの存在下に該有機ケイ素化合物を加水分解してシード粒子を成長させることを特徴とするポリオルガノシロキサン微粒子の製造方法。



(式中、 $R^1$ は、置換または非置換の炭化水素基から選ばれる炭素数1～10の有機基であり、 $R^2$ は、水素原子またはアルキル基、アルコキシアルキル基およびアシル基から選ばれる炭素数1～10の有機基であり、 $n$ は0～3の整数である。)

【請求項2】前記シード粒子が親水性シード粒子の表面を疎水化したものであることを特徴とする請求項1に記載のポリオルガノシロキサンの製造方法。

【請求項3】前記シード粒子が下記式(1)で表される有機ケイ素化合物と水とを、上層としての有機ケイ素化合物層と下層としての水層とが完全に混合しない程度に撹拌しながら、水層に有機溶媒、アルカリおよび界面活性剤を添加して、水層中で、界面活性剤の存在下に有機ケイ素化合物を加水分解、縮重合して得られたシリカ系シード粒子であることを特徴とする請求項1に記載のポリオルガノシロキサン微粒子の製造方法。



(式中、 $R^1$ は、置換または非置換の炭化水素基から選ばれる炭素数1～10の有機基であり、 $R^2$ は、水素原子またはアルキル基、アルコキシアルキル基およびアシル基から選ばれる炭素数1～10の有機基であり、 $n$ は1～3の整数である。)

【請求項4】シード粒子を成長させた後、得られたポリオルガノシロキサン微粒子分散液からポリオルガノシロキサン微粒子を分離し、該ポリオルガノシロキサン微粒子を空気または不活性ガス雰囲気下、100～1200℃の温度範囲で乾燥および/または加熱処理することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のポリオルガノシロキサン微粒子の製造方法。

【請求項5】請求項1～4のいずれかに記載の方法によって得られ、平均粒子径が1～30μmの範囲にあり、10%圧縮弾性率が200～6000Kg f/mm<sup>2</sup>の範囲にあり、CV値が10%以下であることを特徴とするポリオルガノシロキサン微粒子。

【請求項6】請求項5に記載のポリオルガノシロキサン微粒子がスペーサとして用いられた液晶セルを有する液晶表示装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の技術分野】本発明は、ポリオルガノシロキサン微粒子の製造方法、該製造方法によって得られるポリオルガノシロキサン微粒子および該ポリオルガノシロキサ

ン微粒子をスペーサとして用いた液晶表示装置に関する。さらに詳しくは、本発明は、粒子径変動係数の小さいポリオルガノシロキサン粒子を短時間かつ高収率で製造することができるポリオルガノシロキサン微粒子の製造方法に関する。また、本発明は、このような方法によって得られるポリオルガノシロキサン微粒子を面内スペーサ、シール用スペーサとして用いた液晶表示装置に関する。

## 【0002】

【発明の技術的背景】液晶表示装置は、液晶表示装置用液晶セルと、該セルに備えられた一対の電極間には面内スペーサが介設され、かつ液晶物質が封入された液晶層とから形成されている。ところで、この液晶層の厚さが均一でないと、液晶セルに表示された画像に色むらや点灯時のコントラストの低下を引き起こすことがある。また、高速で表示画像を切り替える場合、あるいは視野角の広い画像を表示する場合、液晶セル内部の液晶層の厚さが均一であることが要求されている。このため、面内スペーサには、大きさが均一であることが望まれている。

【0003】また、液晶層の周縁部に位置するシール部についても、厚さが均一でないと、電極間距離が均一でなくなり、これに起因して同様の画像の色むらや点灯時のコントラスト低下などの問題を引き起こすことがある。このため、シール用スペーサとしても、大きさが均一であるものが使用されている。このようなシール用スペーサが使用されるシール部には、シール剤として有機系樹脂が用いられるため、シール用スペーサは樹脂への分散性がよいことが要求されている。

【0004】近年、特に、STNモードの大画面液晶表示装置が使用されるようになっており、このような大画面液晶表示装置では色むらのない大画面を表示するために、より一層、液晶セル内部の液晶層の厚さを均一にすることが要求されている。また、大画面であってもできるだけシール部の面積を小さく保ちながら電極間距離を一定に保つことが要求されている。

【0005】このような面内スペーサおよびシール用スペーサとしては、従来ポリスチレンなどの有機樹脂粒子、シリカ微粒子あるいは有機樹脂被覆シリカ微粒子等の球状で粒径のそろった微粒子が用いられていた。しかしながら、ポリスチレンなどの有機樹脂粒子を液晶セルの面内スペーサとして用いた場合、有機樹脂粒子は、柔らかすぎるので液晶セル内部の液晶層の厚さを均一に保持することが困難であるという問題点があった。具体的には、液晶セルの内部の液晶層に不均一な圧力が負荷されると、この圧力のばらつきに応じて面内スペーサが変形し、内部の液晶層の厚さが不均一になってしまうことがあった。さらにポリスチレンなどの有機樹脂粒子は、シール用スペーサとして使用するには柔らかすぎて粒子の変形が大きいので、電極間距離を所望の厚さにするこ



とが困難であるという問題もあった。

【0006】また、シリカ微粒子を液晶セルの面内スペースとして用いた場合、シリカ微粒子の粒度分布がシャープでないと、シリカ微粒子の圧縮変形が小さいことに起因して、液晶セル内部の液晶層の厚さが不均一になるという問題点があった。さらに、シリカ粒子をスペースとして用いた液晶表示装置を低温に曝した場合、液晶セル内部で液晶層の熱膨張係数とスペースの熱膨張係数とが異なるため、液晶セルの電極と液晶層との間に空隙が生じる、所謂、低温気泡が発生するという問題点もあった。

【0007】さらにまた、このシリカ微粒子は硬すぎるため、シール用スペースとして用いた場合、電極を損傷したり、時には電極が断線したりすることがあった。上記のような問題点を解決するため、特開平6-250193号公報では、加水分解可能なシリコン化合物、たとえばテトラエトキシシランなどを加水分解してシリカ微粒子を調製したのち、このシリカ微粒子表面のシラノール基を有機化合物でエステル化して得られたシリカ微粒子を液晶セルの電極間スペースとして用いることが提案されている。

【0008】この方法で製造したシリカ微粒子は、適度の硬さおよび機械的復元性を有しているものの液晶セルの電極間スペースとして必ずしも満足するものではなかった。また、特開平7-140472号公報には、 $R^1_m Si(OR^1)_{3-m}$  (式中の $R^1$ 、 $R^1$ は、それぞれ特定の有機基を表し、 $m$ は0~3の整数である。)で表される有機ケイ素化合物を加水分解、縮重合して得られた粒子を100~1000℃の温度で熱処理することにより特定の圧縮弾性率を有する液晶セル用スペース粒子が得られることが開示されている。このスペース粒子の圧縮弾性率は、上記熱処理工程で粒子内部に存在する有機基の一部を熱分解した後の残存有機基量で制御されている。しかしながら、このスペース粒子では、粒子径が異なると上記熱処理工程後に粒子内部に残存する有機基量が異なることなどから、残存有機基量による圧縮弾性率の制御は難しく、このため、粒子毎の圧縮変形量が同一とならず、したがって、粒子内部に残存する有機基量によって液晶セル用スペース粒子の圧縮弾性率を所望の値に調整することは難しいといった問題点があった。また、粒子の外側と内側とで残存有機基量が異なることから粒子全体にわたって圧縮弾性率は一様ではなく、さらに、上記熱処理工程で熱分解された粒子内部の有機基部分にボイドが発生し、この結果、得られた液晶セル用スペース粒子の圧縮強度が低下するといった問題点があった。

【0009】また、本発明者らは、特開平9-59384号公報において、特定の有機ケイ素化合物を用いて特定の方法でポリオルガノシロキサン微粒子を製造したところ、上記のような熱処理工程を経ないでもポリオルガノシロキサン微粒子内部の有機基量が制御され、この結

果、高い弾性復元率を有し、かつ、粒径の揃った微粒子が得られ、この微粒子は液晶セルの電極間スペースとして好適であることを提案している。

【0010】ところで、スペースとして好適な粒子、特に粒子径変動係数の小さい粒子は、まず単分散核粒子を調製し、この単分散核微粒子の粒子成長と分級とを繰り返し行い、粒子成長させて調製される。この調製方法で、スペース粒子を製造する場合、有機ケイ素化合物の添加速度を遅くする必要があるため、特に約5μm以上の大きな粒子を得る場合はきわめて長時間を要するという問題があった。また好適な弾性特性を有する弾性粒子を得るため、特定の有機ケイ素化合物を用いた場合には微細なゲルが副生するため、収率が低く、きわめて大きなそろった微粒子を得ることは困難であった。

【0011】そこで本発明者らは、このような状況の下、上記の問題点を解決すべく鋭意検討した結果、疎水性のシード粒子と界面活性剤とを含むシード粒子分散液を用いてシード粒子を成長させれば、上記の問題点をいずれも解消することを見だし、本発明を完成するに至った。

【0012】

【発明の目的】本発明は、シール用スペースとして用いた場合には、シール用樹脂に均一に分散し、電極と面接触するために電極が歪むことも少なく従って電極を損傷することが少なく、電極間距離を高精度に均一に保つことができ、面内スペースとして用いた場合は、保護膜と面接触するために保護膜を損傷することもなく液晶セル内部の液晶層の厚さを高精度に均一に維持することができ、低温気泡が発生する問題もなく、このため表示性能に優れた液晶表示装置が得ることが可能なポリオルガノシロキサン微粒子および該ポリオルガノシロキサン微粒子を極めて効率的に製造する方法、および該ポリオルガノシロキサン微粒子を液晶セルの電極間にシール用スペースおよび面内スペースとして介在させた液晶表示装置を提供することを目的としている。

【0013】

【発明の概要】本発明に係るポリオルガノシロキサン微粒子の製造方法は、疎水性の表面を有するシード粒子と界面活性剤とを含むシード粒子分散液に、下記式(1)で表される有機ケイ素化合物を添加し、アルカリの存在下に該有機ケイ素化合物を加水分解してシード粒子を成長させることを特徴としている。

【0014】



(式中、 $R^1$ は、置換または非置換の炭化水素基から選ばれる炭素数1~10の有機基であり、 $R^1$ は、水素原子またはアルキル基、アルコキシアルキル基およびアリル基から選ばれる炭素数1~10の有機基であり、 $n$ は0~3の整数である。)前記シード粒子は、親水性シード粒子の表面を疎水化したものであってもよく、さらに

またシード粒子は、下記式(1)で表される有機ケイ素化合物と水とを、上層としての有機ケイ素化合物層と下層としての水層とが完全に混合しない程度に攪拌しながら、水層に有機溶媒、アルカリおよび界面活性剤を添加して、水層中で、界面活性剤の存在下に有機ケイ素化合物を加水分解、縮重合して得られたシリカ系シード粒子であってもよい。

【0015】



(式中、 $R^1$ は、置換または非置換の炭化水素基から選ばれる炭素数1~10の有機基であり、 $R^1$ は、水素原子またはアルキル基、アルコキシアルキル基およびアシル基から選ばれる炭素数1~10の有機基であり、 $n$ は1~3の整数である。)本発明に係るポリオルガノシロキサン製造方法では、シード粒子を成長させた後、得られたポリオルガノシロキサン微粒子分散液からポリオルガノシロキサン微粒子を分離し、該ポリオルガノシロキサン微粒子を空気または不活性ガス雰囲気下、100~1200℃の温度範囲で乾燥および/または加熱処理することが好ましい。

【0016】本発明に係るポリオルガノシロキサン微粒子は、前記方法によって得られ、平均粒子径が1~30μmの範囲にあり、10%圧縮弾性率が200~6000Kg f/mm<sup>2</sup>の範囲にあり、CV値が10%以下であることを特徴としている。本発明に係る液晶表示装置は前記ポリオルガノシロキサン微粒子がスペーサとして用いられた液晶セルを有することを特徴としている。

【0017】

【発明の具体的説明】ポリオルガノシロキサン微粒子の製造方法

まず、本発明に係るポリオルガノシロキサン微粒子の製造方法について具体的に説明する。

【シード粒子分散液の調製】まず、本発明では、シード粒子と界面活性剤とを含むシード粒子分散液を調製する。

【0018】シード粒子としては、無機酸化物、有機無機複合粒子、有機高分子化合物粒子などの粒子であれば特に制限なく使用することができる。無機酸化物粒子としてはシリカ、アルミナ、ジルコニア、チタニア、シリカ・アルミナ、シリカ・ジルコニア等の従来公知の酸化物粒子、複合酸化物粒子が挙げられる。有機無機複合粒子としては、金属アルコキシドおよび/または金属アルキルアルコキシドを加水分解して得られる有機無機複合粒子が挙げられる。さらに、有機高分子化合物粒子としては、ジビニルベンゼン重合体、ジビニルベンゼン-スチレン共重合体、ジビニルベンゼン-アクリル酸エステル共重合体等の樹脂粒子、フェノール樹脂粒子等が挙げられる。

【0019】本発明では、疎水性の表面を有するシード粒子が使用される。このため、有機高分子化合物粒子の

ように疎水性の表面を有するものは、そのまま使用することが可能であり、また酸化物粒子、複合酸化物粒子のように、表面に親水性のOH基を有する親水性シード粒子は、シランカップリング剤、チタンカップリング剤等の表面改質剤で処理して、表面に疎水性官能基が導入されていることが好ましい。なお、シード粒子表面に水酸基を有していないか、有していても不十分な場合はアルカリ性溶液に接触させることによって水酸基を導入(これをシード粒子の活性化工程ということもある)した後、同様にシランカップリング剤等で処理して、表面に疎水性官能基を付与してもよい。

【0020】このように疎水性を有するシード粒子は、界面活性剤との親和性が高く、シード粒子表面の疎水性官能基と界面活性剤の疎水性有機基との親和性によって、シード粒子表面に界面活性剤とが会合した状態となり、これに有機ケイ素化合物の加水分解物(疎水性有機基がケイ素原子に直接結合した加水分解物)が界面活性剤層に取り込まれ、さらにシード粒子表面に析出するため、粒子成長を効率的に行うことができる。

【0021】シード粒子の平均粒子径は0.05~10.0μmの範囲にあることが好ましく、特に0.5~7.0μmの範囲にあることが好ましい。このようなシード粒子の粒子径変動係数は20%以下であることが好ましい。20%を越えると最終的に得られるポリオルガノシロキサン微粒子の粒子径変動係数が大きくなり、スペーサとして用いた場合に電極間距離を一定にできない等の問題がある。

【0022】また、シード粒子分散液調製時に使用される界面活性剤としてはイオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤のいずれをも使用できる。このような界面活性剤としては、水に可溶なものであれば特に制限なく使用することが可能である。具体的には、アルキルアミン塩、第4級アンモニウム塩等の陽イオン界面活性剤、アルキルベタイン、アミノオキサイドなどの両性界面活性剤、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルスルホコハク酸塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアリル硫酸エステル、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物などの陰イオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン誘導体、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アルキルアルカノールアミドなどの非イオン性界面活性剤などが挙げられる。なお、使用される分散媒が、たとえば加水分解媒として苛性ソーダ、アンモニアなどが添加されてアルカリ性を呈するもので

あれば、アニオン性界面活性剤が好適に使用される。

【0023】この界面活性剤の添加量は、疎水性シード粒子に対して0.4～40重量%の範囲にあることが好ましい。界面活性剤が上記範囲に含まれていると、シード粒子を成長させるために添加される有機ケイ素化合物の加水分解物が疎水性シード粒子表面に析出・縮重合して粒子成長に寄与する有機ケイ素化合物の割合（有機ケイ素化合物の利用率）が高くなり、新たな核発生が抑制され、かつゲル状物が多く残存したりすることが少なくなり、このため粒子の収率が向上し、粒子成長が均一となるため粒子径変動係数の低い粒子が得ることができる。

【0024】疎水性シード粒子を分散させる分散媒としては、水および／または有機溶媒の混合溶媒が使用される。有機溶媒としては、水と相溶性の有機溶媒、たとえば、アルコール類、グリコール類、グリコールエーテル類、ケトン類などから選ばれる1種または2種以上が用いられる。なお混合溶媒中の有機溶媒の濃度は30%以下であることが好ましい。

【0025】なお、分散液中の疎水性シード粒子の濃度は、粒子径にもよるが0.05～10重量%の範囲にあることが好ましい。0.05重量%未満では生産性が低く、10重量%を超えると得られる粒子が凝集する傾向にある。シード粒子の分散液は必要に応じて超音波を照射し、粒子を単分散させてもよい。

【0026】界面活性剤は、予め分散媒に添加されていてもよく、また、シード粒子を分散媒に分散させたのち、分散液に添加されてもよい。また、シード粒子分散液として、以下のようにして調製されたシリカ系シード粒子分散液を使用することもできる。

#### シリカ系シード粒子分散液の調製

本発明では、まず、下記式(1)で表される有機ケイ素化合物（以後有機ケイ素化合物(A)という）と水とを、上層としての有機ケイ素化合物層と下層としての水層とが完全に混合しない程度に攪拌しながら、水層に有機溶媒、アルカリおよび界面活性剤を添加して、水層中で、界面活性剤の存在下に有機ケイ素化合物(A)を加水分解、縮重合してシリカ系シード粒子の分散液を調製する。

【0027】



（式中、nは1～3の整数である）

上記式中、R<sup>1</sup>は、置換または非置換の炭化水素基から選ばれる炭素数1～10の有機基を表す。このうち、非置換炭化水素としては、アルキル基（鎖状アルキル基または環状アルキル基）、アルケニル基、アラルキル基、アリール基等が挙げられ、置換炭化水素としては、炭化水素の水素原子の一部または全部が非炭化水素基または水素以外の原子で置換された基で、具体的にはクロロアルキル基、γ-メタクリロキシプロピル基、γ-グリシ

ドキシプロピル基、アミノプロピル基、3,4-エポキシシクロヘキシルエチル基、γ-メルカプトプロピル基、トリフルオロプロピル基、フルオロカーボン基などが挙げられる。

【0028】R<sup>1</sup>は、水素原子またはアルキル基、アルコキシアルキル基およびアシル基から選ばれる炭素数1～10の有機基である。このような、有機ケイ素化合物(A)として具体的に、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、メチルトリス（メトキシエトキシ）シラン、エチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、フェニルトリアセトキシシランなどの上記(1)中n=1の有機ケイ素化合物、ジメトキシジメチルシラン、ジエトキシ-3-グリシドキシプロピルメチルシラン、ジメトキシジフェニルシラン、ジアセトキシジメチルシラン、ジフェニルシランジオールなどの上記(1)中n=2の有機ケイ素化合物、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、アセトキシトリメチルシラン、トリメチルシラノールなどの上記式(1)中n=3の有機ケイ素化合物が挙げられる。なお、n=1の有機ケイ素化合物は、nが2あるいは3の有機ケイ素化合物に比べて、加水分解速度が早い。

【0029】これらの有機ケイ素化合物(A)は単独で使用することもできるが、2種以上を混合して使用することもできる。単独で式(1)で表される有機ケイ素化合物(A)を使用する場合は、n=1の有機ケイ素化合物(A)が好ましい。また、nが異なる2種以上の有機ケイ素化合物(A)を混合して使用する場合は、使用する有機ケイ素化合物(A)の50%以上が、n=1の有機ケイ素化合物(A)であることが好ましい。n=1の有機ケイ素化合物(A)が50%未満で使用した場合は得られるシード粒子の収率が低下し、CV値が高くなる傾向になることがある。

【0030】本発明の工程(a)で用いる水の量は、有機ケイ素化合物(A)の加水分解に必要な量以上であればよい。具体的には、使用する有機ケイ素化合物(A)中のOR<sup>1</sup>基量と等量のモル数以上であればよい。また、水の量の上限は特に限定されるものではないが、特に有機ケイ素化合物(A)中のOR<sup>1</sup>基量の50モル倍以下であることが好ましい。水の量がOR<sup>1</sup>基量の50モル倍を超えると、水層中での加水分解物濃度が低すぎるため、所望の粒径のものが得られないことがある。

【0031】なお、本発明で用いる式(1)で表される有機ケイ素化合物(A)は疎水性であり、加水分解速度も遅いために、水と混合せず、上下2層を形成する。通常、有機ケイ素化合物(A)は、水よりも比重が軽いために、下層が水層で、上層が有機ケイ素化合物(A)層とな

る。この状態で2層が完全に混合しない程度に撹拌しながら水層に、有機溶媒、アルカリおよび界面活性剤を添加する。さらに必要に応じて水を添加してもよい。

【0032】撹拌は、上層の有機ケイ素化合物(A)の水と有機溶媒との混合溶媒への溶解速度および反応性によっても異なるが、有機ケイ素化合物(A)層と水層とが完全に混合、あるいは懸濁しない状態で撹拌することが望ましく、特に有機ケイ素化合物(A)層と、水層とが2層分離し、水層に添加する有機溶媒、アルカリ、界面活性剤が速やかに均一に混合できる程度であることが望ましい。

【0033】有機溶媒の添加により、水は有機溶媒との混合溶媒になり、有機ケイ素化合物(A)はこの混合溶媒中に溶解する。混合溶媒中に溶解した有機ケイ素化合物(A)は、添加されたアルカリによって加水分解、縮重合されて、シリカ系シード粒子が得られる。このシリカ系シード粒子は有機ケイ素化合物(A)に由来する炭化水素 $R'$ を有しているため疎水性を示す。

【0034】有機溶媒としては、水と相溶性のあり、かつ有機ケイ素化合物(A)を溶解可能な有機溶媒であれば特に制限されるものではなく、たとえば、アルコール類、グリコール類、グリコールエーテル類、ケトン類などから選ばれる1種または2種以上が用いられる。このような水と添加する有機溶媒との合計量は、最終的に得られるシリカ系シード粒子分散液中のシード粒子濃度が、 $SiO_2$ 換算で約0.05~10重量%となる量であることが好ましい。

【0035】また、添加されるアルカリとしては、アルカリ金属水溶液、4級アンモニウム塩水溶液、アミン類、アンモニア水溶液、アンモニアガス等が挙げられる。このうち、特にアンモニア水溶液およびアンモニアガスは、乾燥、加熱処理によって容易に脱離し、しかも得られるポリオルガノシロキサン微粒子中に残存しないため好ましく使用される。なお、このようなアルカリは、有機ケイ素化合物(A)の加水分解触媒として、機能する。

【0036】このようなアルカリの添加量としては特に制限されるものではないが、水と有機溶媒の混合溶媒をアルカリ性に維持できる程度、すなわち混合溶媒のpHが7~13、好ましくは8~12の範囲に維持できるように添加されることが好ましい。このような範囲のpHを維持しながら、アルカリを添加すると、有機ケイ素化合物(A)の反応速度が速くなり、しかも単分散なシード粒子が得られる。

【0037】本発明では、このような有機溶媒およびアルカリとともに、界面活性剤が添加される。界面活性剤としては、前記したものと同様のものが例示される。界面活性剤の添加量は、有機ケイ素化合物(A)の0.1~5重量%の範囲にあることが好ましい。

【0038】この方法では、シード粒子調製時に、界面

活性剤を添加することによって、ゲル状物が残存することなく、粒子径変動率の小さいシード粒子を高収率で得ることができる。この理由は明らかではないが、有機ケイ素化合物(A)の加水分解物・縮重合物の末端または縮重合物が凝集して生成したゲル状微細粒子の表面には、直接ケイ素原子に結合した疎水性有機基が存在し、この有機基と界面活性剤の疎水性有機基との親和性により、疎水性有機基と界面活性剤とが会合したほぼ一定の大きさを有するミセルのような粒子(ミセル様粒子)を形成し、このミセル様粒子が集合・結合して均一な粒子径のシード粒子を形成するものと考えられる。このため、界面活性剤の量が、0.1重量%未満の場合は、界面活性剤が少ないために上記したほぼ一定の大きさを有するミセル様粒子を形成せず、5重量%を超えた場合は界面活性剤が多すぎるためにミセル様粒子が集合して均一な粒子径のシード粒子を形成することができず、ミセル様粒子の状態を維持しているものと考えられる。

【0039】これらの有機溶媒、界面活性剤およびアルカリは、個別に水層に添加してもよく、また、予め有機溶媒、および界面活性剤を混合して添加してもよい。また、これらの添加は、全量を一括して添加してもよく、また、数回に分けて断続的に添加してもよく、さらには、連続的に添加してもよい。特に、これらの添加速度が、有機ケイ素化合物(A)が加水分解して消失する速度と同程度となるように添加することが望ましい。

【0040】以上のようなシード粒子調製工程では、加水分解、縮重合反応は、約-5~20℃の温度範囲で行うことが好ましい。また、得られるシード粒子の平均粒子径は0.05~10.0 $\mu m$ の範囲にあることが好ましく、特に0.5~7.0 $\mu m$ の範囲にあることが好ましい。こうして得られたシリカ系シード粒子分散液は、必要に応じて、シード粒子濃度、界面活性剤濃度を調整してもよい。

【0041】[シード粒子成長工程]について、上記のようなシード粒子分散液に、下記式(2)で示される有機ケイ素化合物の1種または2種以上の混合物(以後、有機ケイ素化合物(B)という)を、必要に応じて有機溶媒に溶解して添加し、さらに加水分解触媒としてアルカリを添加して有機ケイ素化合物を加水分解させ、加水分解物をシード粒子表面に析出・縮重合させてシード粒子を成長させる。

【0042】



式中、 $R^1$ は、置換または非置換の炭化水素基から選ばれる炭素数1~10の有機基であり、 $R^1$ は、水素原子またはアルキル基、アルコキシアルキル基およびアシル基から選ばれる炭素数1~10の有機基であり、 $n$ は0~3の整数である。

【0043】式(2)中の $n$ が0である有機ケイ素化合物としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシ

ラン、テトラプロポキシシラン、テトラメチルメトキシシラン、テトラエチルエトキシシラン、テトラアセトキシシランなどが挙げられる。また、 $n$ が1~3の化合物としては、前記例示したものと同様のものが挙げられる。

【0044】なお、シード粒子分散液として、前記した有機ケイ素化合物(A)を用いて調製したシリカ系シード粒子分散液を使用する場合、有機ケイ素化合物(B)は、シリカ系シード粒子分散液調製時に使用した有機ケイ素化合物(A)と同じのものであっても、異なるものであってもよい。これらの有機ケイ素化合物(B)は単独で使用することもできるが、2種以上を混合して使用することもできる。単独で使用する場合は上記式(2)で $n$ が1のものが好ましく、 $n$ の値の異なる有機ケイ素化合物(B)を2種以上を混合して使用する場合は有機ケイ素化合物(B)の50%以上が $n$ が1の有機ケイ素化合物(B)であることが好ましい。 $n$ が1の有機ケイ素化合物(B)は、 $n$ が2あるいは3の有機ケイ素化合物(B)より加水分解速度が早い点で好ましく、 $n$ が1の有機ケイ素化合物(B)が50%未満の場合は収率が低下する傾向があるので好ましくない。

【0045】有機ケイ素化合物(B)の添加量は、所望の粒子径のポリオルガノシロキサン微粒子を得るに必要な量を添加すればよい。この時の有機ケイ素化合物(B)の添加速度は、シード粒子分散液中のシード粒子の濃度、粒子径あるいは有機ケイ素化合物(B)の種類などによって、適宜選択されるが、平均粒子成長速度が、 $0.01 \sim 5 \mu\text{m}/\text{時間}$ となるように有機ケイ素化合物(B)を添加することが好ましい。平均粒子成長速度が $5 \mu\text{m}/\text{時間}$ を越える場合、有機ケイ素化合物(B)の添加速度が速すぎて微細な粒子が副生したり、粒子が均一に成長しないことがあり、平均粒子成長速度が $0.01 \mu\text{m}/\text{時間}$ 未満の場合、さらに粒子径の均一性が向上することもない。

【0046】加水分解用触媒として添加されるアルカリとしては、アルカリ金属水酸化物水溶液、アミン水溶液、アンモニア水溶液、アンモニアガス等が挙げられるが、アンモニア水溶液、アンモニアガスは加熱処理後、微粒子中にアンモニアが残存しにくく、しかも安価であるので好ましい。アルカリの添加量は、用いる有機ケイ素化合物(B)の種類および量によって異なるが、分散液のpHが好ましくは7~13、さらに好ましくは8~12の範囲となるように連続的にあるいは断続的に添加することが望ましい。

【0047】また、必要に応じて水および/または前記したような有機溶媒を添加することができる。有機ケイ素化合物加水分解、加水分解時の温度と同温または高温に維持してポリオルガノシロキサン微粒子を熟成してもよい。この熟成工程によって、得られる微粒子の粒子径がさらに均一となる。熟成時の温度および時間は、約2

$0 \sim 95^\circ\text{C}$ 、好ましくは $50 \sim 90^\circ\text{C}$ の温度で約0.5~24時間維持することが望ましい。熟成温度が約 $20^\circ\text{C}$ 未満では、用いる有機ケイ素化合物によっては加水分解速度が遅く、加水分解物が充分析出しないために、溶解したまま残留するシリカ成分が多くなり、また単分散した粒子が得にくく、 $95^\circ\text{C}$ 以上では粒子同士の凝集が起こり、さらには融着した粒子が生成することがある。

【0048】このような方法で製造すると、シード粒子成長時に使用される式(2)で表される有機ケイ素化合物の使用効率を高くすることができ、このため所望の粒子径、粒子径変動係数、および弾性特性を有するポリオルガノシロキサン微粒子を効率よく製造することができる。

【分離・乾燥・加熱処理工程】上記工程で得られたポリオルガノシロキサン微粒子分散液からポリオルガノシロキサン微粒子を分離する。

【0049】ポリオルガノシロキサン微粒子の分離方法としては、濾過、遠心分離など従来公知の方法が採用できる。分離したポリオルガノシロキサン微粒子は有機溶媒で洗浄してもよい。分離されたポリオルガノシロキサン微粒子は、使用される用途(面内スペーサ、シール用スペーサ)に応じて、空気または不活性ガス雰囲気下、 $100 \sim 1200^\circ\text{C}$ の温度範囲で乾燥および/または加熱処理される。なお、加熱温度が $100^\circ\text{C}$ 未満では、ポリオルガノシロキサン微粒子の硬さおよび圧縮弾性率などが不十分であり、 $1200^\circ\text{C}$ を超える温度で加熱処理してもさらにポリオルガノシロキサン微粒子の硬さおよび圧縮弾性率が高くなることはない。

【0050】たとえば加熱処理を、空气中、 $600^\circ\text{C}$ 以上の温度で行うと、シール用スペーサとして好適なポリオルガノシロキサン微粒子が得られる。また、約 $100 \sim 600^\circ\text{C}$ の温度で加熱処理すると、面内スペーサとして好適なポリオルガノシロキサン微粒子が得られる。さらにまた、不活性ガス雰囲気下、 $400 \sim 600^\circ\text{C}$ 以上の温度でポリオルガノシロキサン微粒子の加熱処理を行うと、黒色のポリオルガノシロキサン微粒子が得られ、この粒子を面内スペーサとして用いた液晶表示装置はコントラストが向上するなど表示性能に優れている。

【0051】以上のような本発明に係るポリオルガノシロキサン微粒子の製造方法によれば、疎水性のシード粒子に界面活性剤の存在下で有機ケイ素化合物を添加して粒子成長させるので、微細なゲルの副生もなく、短時間で均一な粒子径を有する大きな粒子を得ることができるとともに、高収率で、目的とするポリオルガノシロキサン微粒子を、再現性よく得ることができる。

#### 【0052】ポリオルガノシロキサン微粒子

次に、本発明に係るポリオルガノシロキサン微粒子について具体的に説明する。本発明に係るポリオルガノシロキサン微粒子は、上記した方法によって得られたものであり、平均粒子径が $1 \sim 30 \mu\text{m}$ 、好ましくは $2 \sim 20$



μmの範囲にある。

【0053】ポリオルガノシロキサン微粒子の平均粒子径は、液晶表示装置の種類および必要とする液晶層の厚さによって、弾性特性を考慮して設定することができるが、上記範囲をはずれるものは、通常スペーサとして用いられない。また、ポリオルガノシロキサン微粒子は、粒子径の変動係数CV値が、10%以下、好ましくは0.5~10%、さらに好ましくは0.5~3%の範囲にある。粒子径の変動係数が10%を超えて高いと、電極間の厚さを均一に保持することができず画像ムラ等を起こしたり電極を損傷することがある。

【0054】なお、本発明に係るポリオルガノシロキサン微粒子および前記シード粒子の平均粒子径および変動係数は、走査型電子顕微鏡（日本電子（株）製：JSM-5300型）を用いて粒子を撮影し、この画像の250個の粒子について画像解析装置（旭化成（株）製：IP-1000）を用いて測定される。粒子径の変動係数CV値は、250個の粒子の個々の粒子径、平均粒子径および粒子径の標準偏差を求め、下記式から計算によって得られる。

【0055】 $CV = (\text{粒子径標準偏差}(\sigma) / \text{平均粒子径}(D_s)) \times 100$

【0056】

【数1】

粒子径標準偏差  $(\sigma) = \sum |D_i - D_s| / (n-1) \times D_s$

$D_i$ ：個々の粒子の粒子径、 $n$ ：250

【0057】また、本発明に係るポリオルガノシロキサン微粒子の10%圧縮弾性率は200~6000Kgf/mm<sup>2</sup>の範囲にある。本発明に係るポリオルガノシロキサン微粒子を、液晶表示装置の面内スペーサとして用いる場合は、10%圧縮弾性率が200~1000Kgf/mm<sup>2</sup>の範囲にあるものが使用される。

【0058】面内スペーサとしてポリオルガノシロキサン微粒子を使用する場合、10%圧縮弾性率が200Kgf/mm<sup>2</sup>未満では粒子が柔らかいために、スペーサの変形が大きく、液晶セル内部の液晶層の厚さを均一に保持できないことがある。また個々のスペーサにかかる圧力を減らして変形を抑制しようとする、ポリオルガノシロキサン微粒子の散布個数を増加させなければならず、これに伴う液晶表示装置の品質および経済性の低下などの問題が生じることがある。なお10%圧縮弾性率が1000Kgf/mm<sup>2</sup>を超えて高い場合は、前記したような低温気泡発生の問題がある。

【0059】また、本発明に係るポリオルガノシロキサン微粒子をシール部用スペーサとして用いる場合、10%圧縮弾性率が約1000~6000Kgf/mm<sup>2</sup>の範囲にあるものが使用される。10%圧縮弾性率が約1000Kgf/mm<sup>2</sup>未満では、個々のスペーサにかかる圧力を減らして変形を抑制するために散布個数が増加し、電極

間距離が変動しやすくなり、画像ムラを起こすことがある。また10%圧縮弾性率が6000Kgf/mm<sup>2</sup>を超えて高い場合、電極基板、電極基板上の接着層、コート層などを損傷することがある。

【0060】なお、このような10%圧縮弾性率の評価方法は下記の通りである。10%圧縮弾性率は、測定器として微小圧縮試験機（島津製作所製 MCTM-200）を用い、試料として粒径がDである1個の微粒子を用いて、試料に一定の負荷速度で荷重を負荷し、圧縮変位が粒子径の10%となるまで粒子を変形させ、10%変位時の荷重と圧縮変位（mm）を求める。粒径および求めた圧縮荷重、圧縮変位を次式に代入して計算することにより求められる。

【0061】

$$E = (3/2^{1/2}) \cdot F \cdot (1-K) \cdot S^{-1/2} \cdot D^{-1/2}$$

ここで、E：圧縮弾性率（Kgf/mm<sup>2</sup>）

F：圧縮荷重（Kg）

K：粒子のポアソン比（定数、0.38）

S：圧縮変位（mm）

D：粒子径（mm）である。

【0062】本明細書では、10個の粒子について、個々に10%圧縮弾性率を評価し、これらの平均値を、粒子の10%圧縮弾性率とした。

#### 液晶表示装置

次に、本発明に係る液晶表示装置について具体的に説明する。本発明に係る液晶表示装置は、一对の電極を備えた液晶セルを有し、前記電極間に上記ポリオルガノシロキサン微粒子がスペーサ（電極間スペーサ）として使用されている。

【0063】上記液晶表示装置は、本発明に係るポリオルガノシロキサン微粒子をスペーサとして使用して液晶セルの電極間距離が一定に保持されていることを除いて、公知の液晶表示装置と同様に構成されている。本発明に係る液晶表示装置では、ポリオルガノシロキサン微粒子が、液晶セルの電極面全面にわたって介在していてもよく（面内スペーサ）、電極間周縁部（シール部）の接着剤層中に介在していてもよい（シール用スペーサ）。

【0064】本発明に係るポリオルガノシロキサン微粒子を液晶セルの面内スペーサとして用いる場合、ポリオルガノシロキサン微粒子は、10%圧縮弾性率が200~約1000Kgf/mm<sup>2</sup>、好ましくは200~7000Kgf/mm<sup>2</sup>の範囲の範囲にあるものが好適に使用される。10%圧縮弾性率が前記の範囲にあれば、散布個数が少なくてもよく、電極面あるいは保護膜などの損傷や低温気泡を低減できる。

【0065】また、ポリオルガノシロキサン微粒子をシール用スペーサとして用いる場合、ポリオルガノシロキサン微粒子は、10%圧縮弾性率が約1000~6000Kgf/mm<sup>2</sup>の範囲にあるものが好適に使用される。10

%圧縮弾性率が約1000Kgf/mm<sup>2</sup>未満では、散布個数を多くする必要があり、また電極間距離が変動し易くなり、特に、電極間距離を一定に保つことができない場合は画像ムラを起こすことがある。10%圧縮弾性率が6000Kgf/mm<sup>2</sup>を超えて高い場合、電極基板、電極基板上の接着層あるいはコート層を損傷することがある。

【0066】使用されるポリオルガノシロキサン微粒子の粒径およびCV値は、必要とされる電極間距離、セルギャップの大きさ、均一性などに応じて適宜選択される。特に、ポリオルガノシロキサン微粒子のCV値は、10%以下、好ましくは5%以下の範囲であることが望ましい。ポリオルガノシロキサン微粒子を液晶セルの電極間の面内スペーサとして用いる場合、液晶セルは以下のようにして製造される。

【0067】まずポリオルガノシロキサン微粒子を一方の電極面（電極面上に保護膜が形成されている場合には保護膜の表面）に湿式法または乾式法など公知の方法で散布する。この時の散布方法は特に限定されないが、ノズル等を用いて噴霧する方法が一般的であり、かつ均一にポリオルガノシロキサン微粒子を散布できるので望ましい。なお、ポリオルガノシロキサン微粒子の散布密度が不均一であると、液晶セル内部液晶層の厚さが不均一化し、これによって画像表示ムラ、低温気泡の問題が生じることがある。

【0068】次に、電極面（または保護膜の表面）に散布されたポリオルガノシロキサン微粒子上に他方の電極面（または保護膜の表面）を載置して、重ね合わせ、セルギャップを形成する。その後、形成されたセルギャップ中に液晶材料を充填し、両電極面の周縁部をシール用樹脂で貼り合わせ、密閉することによって、本発明に係る液晶表示装置で用いられる液晶セルが得られる。この場合、シール用樹脂中に本発明に係るポリオルガノシロキサン微粒子が混合されていることが望ましい。

【0069】また、このような液晶セルは、本発明に係るポリオルガノシロキサン微粒子が混合されているシール用樹脂を一方の電極面（または保護膜の表面）の周縁部に液晶材料の注入口を除いて塗布し、ついで他方の電極面（または保護膜の表面）を載置して重ね合わせ、液晶材料の注入口から液晶材料を注入した後、この液晶材料の注入口をシール用樹脂で密閉する方法でも得ることができる。

【0070】このような本発明に係る液晶表示装置は、特定のポリオルガノシロキサン微粒子をスペーサとして使用しているので、液晶セルの電極間距離が一定に保持され、散布個数が少なくてもすむとともに、電極面あるいは保護膜などの損傷や低温気泡を低減できるとともに、画像ムラを起こすことがない。

【0071】

【発明の効果】本発明によれば、所望の弾性特性を有し、かつ、粒径の揃ったポリオルガノシロキサン微粒子

を極めて効率的に製造する方法が提供される。すなわち本発明では、疎水性のシード粒子に界面活性剤の存在下で有機ケイ素化合物を添加して粒子成長させることにより、微細なゲルの副生もなく、短時間で均一な粒子径を有する大きな粒子を得ることができる。また、このような製造方法によれば、微細なゲルが副生せず、高収率で、目的とするポリオルガノシロキサン微粒子を、再現性よく得ることができる。

【0072】また、得られたポリオルガノシロキサン微粒子は粒度分布がシャープで、10%圧縮弾性率が200~6000Kgf/mm<sup>2</sup>の範囲にあるため、電極間の面内および/またはシール用スペーサとして好適である。本発明に係るポリオルガノシロキサン微粒子を液晶セルの電極間の面内および/またはシール用スペーサとして用いると、該微粒子の粒度分布がシャープであるので、液晶セルの電極間距離、およびセルギャップ、すなわち液晶セルの電極間に形成された液晶層の厚さを均一に保持することができ、また、好適な圧縮弾性率のポリオルガノシロキサン微粒子を選択することにより、散布個数が少なくてもすむ、液晶セル内部に発生する低温気泡が防止され、さらに黒色のポリオルガノシロキサン微粒子を選択することにより、画像むらなどがなくコントラストの向上した高性能の液晶表示装置が提供できる。

【0073】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0074】

【実施例1】シード粒子分散液の調製

内容積20Lの容器に純水13、162gを入れ、攪拌しながら0±1℃に液温を調節した。さらに、予め温度5℃に調整したメチルトリメトキシシラン（メチルトリメトキシシラン）1、500gを静かに加え、メチルトリメトキシシランと純水が上下2層に分離した状態とした。その後、上層のメチルトリメトキシシランの温度が1±1℃になるまで攪拌しながら冷却した。

【0075】別途、純水279、2gにブチルアルコール6、98gと濃度28%のアンモニア水2、70gを加え、これにアニオン系界面活性剤（オクチルナフタレンスルホン酸ナトリウム）15、0gを加え、温度を5±1℃に調整した界面活性剤混合溶液を調製した。得られた界面活性剤混合溶液を、上下2層に分離した下層（水層）に、上層と下層とが完全に混合しない程度に攪拌しながら、60分かけて添加した。

【0076】引き続き2時間攪拌を行い、疎水性シード粒子（S-1）の分散液を調製した。この疎水性シード粒子分散液を一部採取し、疎水性シード粒子を分離し、洗浄し、ついで110℃で2時間乾燥して疎水性シード粒子の粉末を得た。得られた疎水性シード粒子の走査型電子顕微鏡写真観察を行い、シード粒子の粒径分布および粒径変動係数CV値を評価した。結果を表に示した。

## 【0077】シード粒子の成長

上記のようにして調製した疎水性シード粒子の分散液 4,965.5gを、液温を $0 \pm 1^\circ\text{C}$ に維持しながら、メチルトリメトキシシラン 6,008gと、 $5 \pm 3^\circ\text{C}$ に温度調整した純水 23,527.7g、ブチルアルコール 588.6g、濃度 28%のアンモニア水 4.8gの混合液をそれぞれ 24時間添加して、疎水性シード粒子を成長させてポリオルガノシロキサン微粒子分散液 (PS-1)を調製した。

【0078】ポリオルガノシロキサン微粒子の加熱処理 10  
分散液からポリオルガノシロキサン微粒子を分離し、洗浄し、ついで $110^\circ\text{C}$ で2時間乾燥した。ついで、10%のアンモニアガスを含む窒素ガス雰囲気下、 $440^\circ\text{C}$ で3時間加熱処理してポリオルガノシロキサン微粒子 (P-1)を得た。得られたポリオルガノシロキサン微粒子について、粒径分布、粒径変動係数 CV 値および 1

$$\text{収率} = \frac{\text{実際に得られた粒子を } 440^\circ\text{C} \text{ で 3 時間加熱処理した後の重量}}{\text{有機ケイ素化合物から計算されるポリオルガノシロキサンの理論重量}} \times 100$$

## 【0081】

【実施例 2】実施例 1 で得られたポリオルガノシロキサン微粒子 (P-1)を、空气中、 $1000^\circ\text{C}$ で1時間加熱処理してポリオルガノシロキサン微粒子 (P-2)を得た。得られたポリオルガノシロキサン微粒子 (P-2)について粒径分布、粒径変動係数 CV 値および 10%圧縮弾性率を求めた。

【0082】結果を表 1 に示す。

## 【0083】

## 【実施例 3】疎水性シード粒子の調製

シリカ粒子(触媒化成工業(株)製:SW 平均粒子径  $5.0 \mu\text{m}$  粒径変動係数 1.0%、10%K 値  $4800 \text{ kgf/mm}^2$ ) 10.0gを用いこれを 2000gの純水に分散させ、濃度 1重量%のNaOH水溶液にて分散液のpHを 10に調整した。その後、この分散液を $80^\circ\text{C}$ に昇温し 60分間加熱撹拌を行い、ついで $30^\circ\text{C}$ まで冷却してイオン交換樹脂 100gを加え、分散液を撹拌しながらアルカリを充分除去し、シリカ粒子を分離して洗浄し、ついで $110^\circ\text{C}$ で乾燥して活性化したシード粒子 ( $C_1$ )を得た。

【0084】活性化したシード粒子 ( $C_1$ ) 50gをメチルアルコール 333gに分散させ超音波を照射してシード粒子 ( $C_1$ )を単分散させ、分散液を撹拌しながら、これにヘキサメチルジシラザン 25gとメチルアルコール 25gの混合溶液を添加して12時間撹拌した後、分離しアルコールにて洗浄し、ついで $80^\circ\text{C}$ で2時間乾燥して疎水性シード粒子 (S-3)を得た。

## 【0085】シード粒子の成長

疎水性シード粒子 (S-3) 10gを濃度 5重量%のn-ブタノール水溶液 526gに分散させ、この分散液に界面

0%圧縮弾性率を求めた。

【0079】結果を表 1 に示す。また、メチルトリメトキシシランの使用量から計算される粒子の理論生成量と、実際に得られた粒子の重量とから求めた粒子の収率は 95.2%であった。なお、メチルトリメトキシシランの使用量から計算される粒子の理論生成量とは、使用した  $\text{R}^1\text{Si}(\text{OR}^1)_3$  が加水分解によりポリオルガノシロキサン ( $\text{R}^1\text{SiO}_{(1.5-x)/2}$ ) となったとして算出される重量であり、収率は、下記式に示されるように実際に得られた粒子を $440^\circ\text{C}$ で3時間加熱処理した後の重量 (g) を  $\text{R}^1\text{Si}(\text{OR}^1)_3$  が加水分解によりポリオルガノシロキサン ( $\text{R}^1\text{SiO}_{(1.5-x)/2}$ ) となったとして算出される重量で除したものである。

【0080】

【数 2】

20 活性剤としてオクチルナフタレンスルホン酸ナトリウム 1.2gを加え、超音波を照射した。ついでメチルトリメトキシシラン 60gを添加して、下層が疎水性シード粒子 (S-3) の分散液層であり、上層がメチルトリメトキシシランの層である、2層に分離した分散液を調製した。ついで濃度 0.28重量%の $\text{NH}_3$ 水溶液 12.0gを疎水性シード粒子 (S-3) の分散液層に、上層と下層が完全に混合しない程度に撹拌しながら2時間かけて添加した。 $\text{NH}_3$ 水溶液の添加後メチルトリメトキシシランの上層がなくなるまでさらに約2時間撹拌を行いながらメチルトリメトキシシランの加水分解を行い、ポリオルガノシロキサン微粒子分散液 (PS-3)を調製した。

【0086】ポリオルガノシロキサン微粒子の加熱処理  
反応終了後、反応により生成した微少のゲルを除去した後、 $80^\circ\text{C}$ で12時間静置した。得られた粒子を取り出しエタノールにて洗浄し、ついで $80^\circ\text{C}$ で2時間乾燥した後、 $300^\circ\text{C}$ で3時間空气中で加熱処理をしてポリオルガノシロキサン微粒子 (P-3)を得た。得られたポリオルガノシロキサン微粒子について、粒径分布、粒径変動係数 CV 値および 10%圧縮弾性率を求めた。

【0087】結果を表 1 に示す。また、添加したメチルトリメトキシシランは、94.5%が粒子成長に使用されていた。なおこの使用率は、下式に示されるように、実際に得られた粒子からシード粒子の重量を引いた重量を、 $\text{R}^1\text{Si}(\text{OR}^1)_3$  が加水分解によりポリオルガノシロキサン ( $\text{R}^1\text{SiO}_{(1.5-x)/2}$ ) となったとして算出される重量で除したものである。

【0088】

【数 3】



(実際に得られた粒子の重量) - (シード粒子の重量)

$$\text{収率} = \frac{\text{有機ケイ素化合物から計算される材料の理論重量}}{\text{実際に得られた粒子を } 440^{\circ}\text{C で } 3 \text{ 時間加熱処理した重量 (g)}} \times 100$$

【0089】

#### 【実施例4】シード粒子の成長

シード粒子として平均粒子径が  $5.5 \mu\text{m}$  のプラスチック粒子(スチレンの架橋系重合体)を使用した以外は実施例3と同様に疎水化処理を行った後疎水性シード粒子の成長を行い、ポリオルガノシロキサン微粒子分散液(P-S-4)を調製した。

【0090】ポリオルガノシロキサン微粒子の加熱処理  
反応終了後、微小のゲルを除去した後、 $80^{\circ}\text{C}$  で12時間静置した。得られた粒子を取り出しエタノールにて洗浄し、ついで  $80^{\circ}\text{C}$  で2時間乾燥した後、 $300^{\circ}\text{C}$  で3時間空气中で加熱処理をしてポリオルガノシロキサン微粒子(P-4)を得た。得られたポリオルガノシロキサン微粒子について、粒径分布、粒径変動係数CV値および10%圧縮弾性率を求めた。

【0091】結果を表1に示す。なお、添加したメチルトリメトキシシランは、94.0%が粒子成長に使用されていた。

【0092】

#### 【実施例5】疎水性シード粒子の調製

内容積10Lの容器に純水6,581gを入れ、攪拌しながらメチルトリメトキシシラン750gを静かに加え、メチルトリメトキシシランと純水が上下2層に分離した状態とした。ついで、上層のメチルトリメトキシシランを攪拌しながら冷却した。別途、純水139.6gにブチルアルコール3.49gと濃度28重量%のアンモニア水1.35gを加えこれにアニオン性界面活性剤(オクチルナフタレンスルホン酸ナトリウム)7.5gを加えた。この界面活性剤混合溶液を、上下2層に分離した下層(水層)に上層と下層とが完全には混合しない程度に攪拌しながら60分かけて添加し、引き続き2時間攪拌を行い、疎水性シード粒子(S-5)の分散液を調製した。このシード粒子(S-5)の分散液の一部採取し、シード粒子を分離し、洗浄乾燥し、ついで  $300^{\circ}\text{C}$  で2時間焼成してシード粒子粉末を得た。得られたシード粒子について平均粒子径および粒径変動係数(CV値)を測定した。

【0093】結果を表1に示す。

#### シード粒子の成長

ついで、上記シード粒子(S-5)の分散液1,496.6gにメチルトリメトキシシラン600.8gと純水2,352.8g、ブチルアルコール58.9g、濃度28重量%のアンモニア水0.48gの混合液をそれぞれ6時

間かけて添加し、ポリオルガノシロキサン微粒子分散液(P-S-5)を調製した。

【0094】ポリオルガノシロキサン微粒子の加熱処理  
この分散液からポリオルガノシロキサン微粒子を分離し、洗浄し、ついで  $110^{\circ}\text{C}$  で2時間乾燥し、ついで  $300^{\circ}\text{C}$  で3時間加熱処理してポリオルガノシロキサン微粒子(P-5)を得た。得られたポリオルガノシロキサン微粒子について10%圧縮弾性率、平均粒子径および粒径変動係数(CV値)を測定した。

【0095】結果を表1に示す。なお、添加したメチルトリメトキシシランは、94.8%が粒子成長に使用されていた。

【0096】

#### 【比較例1】シード粒子の調製

界面活性剤を使用しなかった以外は実施例1と同様にシード粒子の分散液を調製した。シード粒子分散液から一部採取し、シード粒子を分離し、洗浄し、ついで  $110^{\circ}\text{C}$  で2時間乾燥してシード粒子の粉末を得、粒径分布および粒径変動係数CV値を求めた。

【0097】その結果、平均粒径は  $5.0 \mu\text{m}$  であり、CV値は10.4%であり、粒子の中に一部粗大粒子および微細粒子が認められた。

#### シード粒子の成長

得られたシード粒子分散液14,965.5gを用いて、実施例1と同様にシード粒子成長を行って、ポリオルガノシロキサン微粒子分散液を調製した。

【0098】分散液からポリオルガノシロキサン微粒子を分離し、洗浄し、ついで  $110^{\circ}\text{C}$  で2時間乾燥してポリオルガノシロキサン微粒子の粉末を得た。

#### ポリオルガノシロキサン微粒子の加熱処理

得られたポリオルガノシロキサン微粒子について、10%のアンモニアガスを含む窒素ガス雰囲気下、 $440^{\circ}\text{C}$  で3時間加熱処理してポリオルガノシロキサン微粒子(P-6)を得た。

【0099】得られた粒子について、同様に粒径分布、粒径変動係数CV値および10%圧縮弾性率を測定した。結果を表1に示す。なお、メチルトリメトキシシランの使用量から計算される粒子の理論生成量と実際に得た粒子の重量から求めた粒子の収率は45.0%であった。

【0100】

【表1】

表1

	疎水性シード粒子		ポリオルガノシロキサン微粒子		
	平均粒子径 $\mu\text{m}$	CV値 %	平均粒子径 $\mu\text{m}$	CV値 %	10%圧縮弾性率 $\text{kgf/mm}^2$
実施例1	5.2	2.4	13.1	1.9	450
実施例2	5.2	2.4	12.4	1.9	4780
実施例3	5.0	1.0	7.2	2.0	980
実施例4	5.5	2.8	8.8	2.2	420
実施例5	5.4	2.4	6.9	2.0	320
比較例1	5.0	10.4	7.8	12.1	425

【0101】

## 【実施例6】液晶表示装置

液晶表示装置の液晶セルに用いられる一対の透明電極付基板を準備した。この透明電極付透明基板は、ガラス基板の片面に透明電極としてのITO薄膜が形成され、このITO薄膜表面に、さらに液晶材料に含まれている液晶性化合物分子を所定方向に配向させる配向膜が形成されていた。

【0102】次に、純水350cc、イソプロピルアルコール120cc、エチルアルコール30ccの混合溶媒中に、濃度が1重量%となるように実施例1で得られたポリオルガノシロキサン微粒子(P-1)を、攪拌しながら超音波を照射して分散させて散布液を調製した。この散布液を、ノズル径0.5mmφの散布ノズル(ルミナPR-10)を用い、透明電極付透明基板表面の配向膜面に、ノズルと配向膜面の距離を70cmにし、圧力3Kg/cm<sup>2</sup>で噴霧し、平均粒子散布密度が約130個/mm<sup>2</sup>となるように、一方の透明電極付透明基板に形成された配向膜面に散布した。

【0103】散布したポリオルガノシロキサン微粒子上に、他方の透明電極付透明基板に形成された配向膜面を接触させ、両透明電極付透明基板を重ね合わせた。こうして両透明電極付透明基板の配向膜間に形成された隙間に液晶材料を充填し、両基板の周縁部を実施例2にて製造したポリオルガノシロキサン微粒子(P-2)を2.5重量%含むシール用樹脂で貼り合わせ、密閉することにより液晶セルを作製した。なおこうして作製した液晶セルはSTNモードで駆動されるようになっている。

【0104】作製した液晶セルに対し室温から-40℃に冷却する操作を10回繰り返し、毎回-40℃で気泡の観察を行ったが、いずれも液晶セルの内部に低温気泡が観察されなかった。また、作製した液晶セルを液晶表示装置に取り付けて液晶表示装置を駆動させたところ、

10 画像の表示ムラは観察されなかった。

【0105】結果を表2に示す。

【0106】

## 【実施例7～9】液晶表示装置

実施例6において、ポリオルガノシロキサン微粒子(P-1)の代わりに各々ポリオルガノシロキサン微粒子(P-3)～(P-5)を配向膜面に散布して用いた以外は実施例6と同様にして液晶表示セルを作成し、気泡の観察を行ったが、いずれも液晶セルの内部に低温気泡が観察されなかった。

20 【0107】また、同様にして作成した液晶セルを液晶表示装置に取り付けて液晶表示装置を駆動させたところ、画像の表示ムラは観察されなかった。結果を表2に示す。

【0108】

## 【比較例2】液晶表示装置

比較例1で製造したポリオルガノシロキサン微粒子(P-6)を配向膜面に散布して用いた以外は実施例6と同様にして液晶表示セルを作成し、気泡の観察を行ったところ、毎回液晶セルの内部に低温気泡が観察された。

30 【0109】また、同様にして作成した液晶セルを液晶表示装置に取り付けて液晶表示装置を駆動させたところ、画像の表示ムラが観察された。結果を表2に示す。

【0110】

【表2】

表2

	ポリオルガノシロキサン微粒子		液晶表示装置	
	面内入ヘーサ	シール部入ヘーサ	低温気泡の発生	画像の表示ムラ
実施例6	P-1	P-2	なし	なし
実施例7	P-3	P-2	なし	なし
実施例8	P-4	P-2	なし	なし
実施例9	P-5	P-2	なし	なし
比較例1	P-6	P-2	あり	あり

40

フロントページの続き

(72)発明者 小 松 通 郎

福岡県北九州市若松区北湊町13番2号 触媒化成工業株式会社若松工場内